

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-017060

(43)Date of publication of application : 17.01.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

C01G 45/00

C01G 53/00

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2002-054508

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 28.02.2002

(72)Inventor : ANZAI MASANORI

(30)Priority

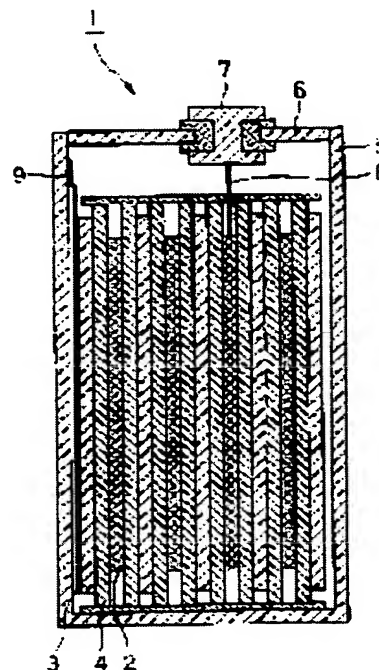
Priority number : 2001128195 Priority date : 25.04.2001 Priority country : JP

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-aqueous electrolyte battery having a large capacity and remarkably excellent cycle characteristics.

SOLUTION: This non-aqueous electrolyte battery 1 has a positive electrode 2 containing a positive electrode active material, a negative electrode 3 containing a negative electrode active material, and the non-aqueous electrolyte. As the positive electrode active material, lithium-nickel compound oxide expressed in a general formula $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ ($0.95 \leq a < 1$, $0.01 \leq z \leq 0.5$, and M means at least one kind of Fe, Co, Mn, Cu, Zn, Al, Sn, B, Ga, Cr, V, Ti, Mg, Ca and Sr) is contained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2003-17060

(P2003-17060A)

(43) 公開日 平成15年1月17日(2003.1.17)

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード(参考)

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

4G048

C 0 1 G 45/00

C 0 1 G 45/00

5H029

53/00

53/00

A 5H050

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

C

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L

(全9頁)

(21) 出願番号 特願2002-54508(P2002-54508)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

(22) 出願日 平成14年2月28日(2002.2.28)

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(31) 優先権主張番号 特願2001-128195(P2001-128195)

(72) 発明者 安斎 政則

福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニー福島株式会社内

(32) 優先日 平成13年4月25日(2001.4.25)

(33) 優先権主張国 日本(JP)

(74) 代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外2名)

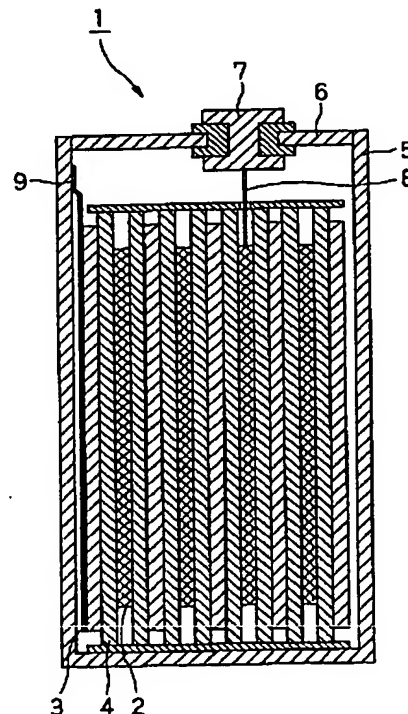
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質及び非水電解質電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量であり、且つサイクル特性に非常に優れた非水電解質電池を提供する。

【解決手段】 正極活物質を含有する正極2、負極活物質を含有する負極3、及び非水電解質を有する非水電解質電池1において、上記正極活物質として、一般式 $Li_{1-a}Ni_{1-z}M_zO_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物(但し、式中、 a は $0.95 \leq a < 1$ の範囲であり、 z は $0.01 \leq z \leq 0.5$ の範囲であり、 M はFe、Co、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、V、Ti、Mg、Ca及びSrのうち少なくとも1種類である。)を含有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $Li_aNi_{1-z}M_zO_2$ で表されるリチウム・ニッケル複合酸化物（但し、式中、 a は $0.95 \leq a < 1$ の範囲であり、 z は $0.01 \leq z \leq 0.5$ の範囲であり、 M はFe、Co、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、V、Ti、Mg、Ca及びSrのうち少なくとも1種類である。）を含有する正極活物質。

【請求項2】 上記 a は、 $0.97 \leq a \leq 0.995$ の範囲である請求項1記載の正極活物質。

【請求項3】 リチウム・マンガン複合酸化物を含有する請求項1記載の正極活物質。

【請求項4】 上記リチウム・マンガン複合酸化物は、一般式 $Li_xMn_{z-y}M'_yO_4$ で表される化合物（但し、式中、 x は $0.9 \leq x$ の範囲であり、 y は $0.01 \leq y \leq 0.5$ の範囲であり、 M' はFe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca及びSrのうち少なくとも1種類である。）である請求項3記載の正極活物質。

【請求項5】 一般式 $Li_aNi_{1-z}M_zO_2$ で表されるリチウム・ニッケル複合酸化物とリチウム・マンガン複合酸化物とが、重量比で20:80~80:20の割合で混合されている請求項3記載の正極活物質。

【請求項6】 正極活物質を含有する正極と、負極活物質を含有する負極と、非水電解質とを備える非水電解質電池において、

上記正極活物質として、一般式 $Li_aNi_{1-z}M_zO_2$ で表されるリチウム・ニッケル複合酸化物（但し、式中、 a は $0.95 \leq a < 1$ の範囲であり、 z は $0.01 \leq z \leq 0.5$ の範囲であり、 M はFe、Co、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、V、Ti、Mg、Ca及びSrのうち少なくとも1種類である。）を含有する非水電解質電池。

【請求項7】 上記 a は、 $0.97 \leq a \leq 0.995$ の範囲である請求項6記載の非水電解質電池。

【請求項8】 上記正極活物質として、リチウム・マンガン複合酸化物を含有する請求項6記載の非水電解質電池。

【請求項9】 上記リチウム・マンガン複合酸化物は、一般式 $Li_xMn_{z-y}M'_yO_4$ で表される化合物（但し、式中、 x は $0.9 \leq x$ の範囲であり、 y は $0.01 \leq y \leq 0.5$ の範囲であり、 M' はFe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca及びSrのうち少なくとも1種類である。）である請求項8記載の非水電解質電池。

【請求項10】 一般式 $Li_aNi_{1-z}M_zO_2$ で表されるリチウム・ニッケル複合酸化物とリチウム・マンガン複合酸化物とが、重量比で20:80~80:20の割合で混合されている請求項8記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム金属複合酸化物を含有する正極活物質、及びこの正極活物質を含有する非水電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子技術の進歩により、電子機器の高性能化、小型化、ポータブル化が進行しており、これら電子機器の駆動用電源として、エネルギー密度の高い二次電池が求められている。これら電子機器には、ニッケル・カドミウム二次電池、鉛電池、ニッケル水素電池、及びリチウムのドーブ、脱ドーブ反応を利用した非水電解質電池、いわゆるリチウム二次電池等の二次電池が使用されている。

【0003】特に、これら二次電池の中でもリチウム二次電池は、電池電圧が高く、高エネルギー密度を有し、自己放電も少なく、且つサイクル特性に優れるという利点を有している。

【0004】現在、リチウム二次電池の正極活物質としては、放電電位及びエネルギー密度の高いリチウムコバルト複合酸化物が主に用いられている。しかし、原材料となるコバルトは、資源的に希少であり、将来的には供給不安の伴うものである。そこで、より安価で資源的にも豊富なニッケル、マンガンを原材料として用いてなるリチウム・ニッケル複合酸化物、リチウム・マンガン複合酸化物を正極活物質として用いることが提案されている。

【0005】

【発明が解決使用とする課題】リチウム・ニッケル複合酸化物を正極活物質として含有するリチウム二次電池では、 $LiNiO_2$ のみならず、リチウムとニッケルとのモル比を僅かに変更し、リチウムの占める割合が比較的多いリチウム・ニッケル複合酸化物、リチウム及びニッケル以外の金属元素を結晶中に固溶させたリチウム・ニッケル複合酸化物等を正極活物質として用いることにより、高容量化が図られている。

【0006】しかしながら、リチウムの占める割合が比較的多いリチウム・ニッケル複合酸化物を正極活物質として用いても、リチウム二次電池の高容量化には限度がある。そこで、リチウム・ニッケル複合酸化物を正極活物質として用いた非水電解質電池には、高容量化と同時にサイクル特性の更なる向上が求められている。しかしながら、リチウムの占める割合が比較的多いリチウム・ニッケル複合酸化物等、従来のリチウム・ニッケル複合酸化物では、更なるサイクル特性の向上及び高容量化を達成することは困難であった。

【0007】本発明は、このような従来の実情に鑑みて、従来のリチウム・ニッケル複合酸化物では実現できなかった電池容量及びサイクル特性を実現する正極活物質を提供することを目的に提案されたものである。ま

た、本発明は、高容量であり、且つサイクル特性に非常に優れる非水電解質電池を提供することを目的に提案されたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明者等が鋭意検討を重ねた結果、リチウムとニッケルとのモル比を僅かに変更し、従来と比較してリチウムの占める割合が少ないリチウム・ニッケル複合酸化物を正極活物質として用いると、リチウムの占める割合が多い従来のリチウム・ニッケル複合酸化物を正極活物質として用いたときには実現できなかった電池特性を備える非水電解質電池を達成できるとの知見に至った。

【0009】本発明に係る正極活物質はこのような知見に基づいて完成されたものであり、一般式 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ で表されるリチウム・ニッケル複合酸化物（但し、式中、 a は $0.95 \leq a < 1$ の範囲であり、 z は $0.01 \leq z \leq 0.5$ の範囲であり、 M は Fe 、 Co 、 Mn 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Sn 、 B 、 Ga 、 Cr 、 V 、 Ti 、 Mg 、 Ca 及び Sr のうち少なくとも1種類である。）を含有することを特徴とする。

【0010】一般式 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ で表されるリチウム・ニッケル複合酸化物を正極活物質として用いることにより、高容量であり、且つサイクル特性に非常に優れる非水電解質電池を実現できる。

【0011】また、上述の目的を達成するために、本発明者等が鋭意検討を重ねた結果、非水電解質電池において、リチウムとニッケルとのモル比を僅かに変更し、従来と比較してリチウムの占める割合が少ないリチウム・ニッケル複合酸化物を正極活物質として用いると、リチウムの占める割合が多い従来のリチウム・ニッケル複合酸化物を正極活物質として用いたときには実現できなかった電池特性を備える非水電解質電池を達成できるとの知見に至った。

【0012】本発明に係る非水電解質電池はこのような知見に基づいて完成されたものであり、正極活物質を含有する正極、負極活物質を含有する負極、及び非水電解質を有する非水電解質電池において、上記正極活物質として、一般式 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ で表されるリチウム・ニッケル複合酸化物（但し、式中、 a は $0.95 \leq a < 1$ の範囲であり、 z は $0.01 \leq z \leq 0.5$ の範囲であり、 M は Fe 、 Co 、 Mn 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Sn 、 B 、 Ga 、 Cr 、 V 、 Ti 、 Mg 、 Ca 及び Sr のうち少なくとも1種類である。）を含有することを特徴とする。

【0013】一般式 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ で表されるリチウム・ニッケル複合酸化物を正極活物質として含有してなる本発明に係る非水電解質電池は、高容量であり、且つサイクル特性に非常に優れる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を適用した非水電

質電池について、図面を参照しながら詳細に説明する。

【0015】本発明を適用した非水電解液二次電池1はいわゆるリチウムイオン二次電池であり、図1及び図2に示すように、帯状の正極2及び帯状の負極3がセパレータ4を介して積層されて長手方向に巻回されてなる楕円形状の電池素子が、電池缶5に收容されると共に、非水電解液が電池缶5に注入されてなる。なお、電池缶5の開口部は、電池蓋6により封口されている。

【0016】また、端子ピン7には、正極2から引き出された正極リード8が接続されており、電池缶5には、負極3から引き出された負極リード9が接続されている。したがって、非水電解液二次電池1において、電池缶5は負極端子、端子ピン7は正極端子となる。

【0017】正極2は、正極活物質を含有する正極合剤を正極集電体上に塗布して乾燥することにより、正極集電体上に正極活物質層が形成されたものである。

【0018】そして、非水電解液二次電池1における正極2では、正極活物質として、一般式 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ で表されるリチウム・ニッケル複合酸化物（但し、式中、 a は $0.95 \leq a < 1$ の範囲であり、 z は $0.01 \leq z \leq 0.5$ の範囲であり、 M は Fe 、 Co 、 Mn 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Sn 、 B 、 Ga 、 Cr 、 V 、 Ti 、 Mg 、 Ca 及び Sr のうち少なくとも1種類である。）を含有する。

【0019】本来、正極活物質としてリチウム・ニッケル複合酸化物を使用するとき、リチウムの占める割合の多いリチウム・ニッケル複合酸化物、例えば一般式 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ で表され、且つ a が1以上である化合物が用いられていた。しかしながら、リチウムの占める割合が比較的多いリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として含有する非水電解液電池は、実用可能な電池容量を有しているが、サイクル特性の改善を求められていた。

【0020】これに対し、本発明者等が鋭意検討を重ねた結果、リチウムとニッケルとのモル比を僅かに変更し、従来と比較してリチウムの占める割合が少ないリチウム・ニッケル複合酸化物、即ち、 a が $0.95 \leq a < 1$ の範囲である $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ を正極活物質として用いると、リチウムの占める割合が多い従来のリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いたときには実現できなかった電池特性を備える非水電解液二次電池1を達成できるとの知見に至った。

【0021】正極活物質として a が $0.95 \leq a < 1$ の範囲である $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ を含有する非水電解質二次電池1は、高容量であり、且つサイクル特性に非常に優れる。なお、 a の範囲は、上記範囲において適宜選択されるものであるが、非水電解質二次電池1を高容量化する点からは、 $0.97 \leq a \leq 0.995$ とすることがより適切である。

【0022】 a が $0.95 \leq a < 1$ の範囲である Li_a

$\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_y\text{M}_z\text{O}_2$ は、例えばリチウム、ニッケル及び式中Mの炭酸塩、硝酸塩、酸化物及び水酸化物等を出発原料とし、これらを組成に応じた量で、具体的には、リチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物及び水酸化物等をモル比で0.95以上、1未満の範囲として適宜混合し、600℃～900℃の温度範囲で焼成することにより得られる。

【0023】また、aが $0.95 \leq a < 1$ の範囲である $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x}\text{M}_z\text{O}_2$ と併用する正極活物質として、リチウム・マンガン複合酸化物等、具体的には一般式 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}'_y\text{O}_4$ で表される化合物（但し、式中、xは $0.9 \leq x$ の範囲であり、yは $0.01 \leq y \leq 0.5$ の範囲であり、M'はFe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca及びSrのうち少なくとも1種類である。）等を使用できる。

【0024】特に、aが $0.95 \leq a < 1$ の範囲である $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x}\text{M}_z\text{O}_2$ と一般式 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}'_y\text{O}_4$ で表される化合物とを併用してなる非水電解液二次電池1は、高容量であると同時に、サイクル特性が更に改善され、安全性に優れたものとなる。

【0025】特に上記化合物として、リチウム・ニッケル複合化合物 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x}\text{M}_z\text{O}_2$ として、高容量で、熱安定性に優れた、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-x}\text{Co}_b\text{Al}_x\text{O}_2$ を合成するには、先ず、ニッケル及びコバルトの共沈水酸化物を合成する。具体的には、水溶液に可溶性硝酸や硫酸のニッケルやコバルト化合物、もしくはニッケルやコバルトの塩化物と、アルカリ金属の塩基溶液等を用い、中和反応で共沈させる。この共沈水酸化物は、例えば硫酸ニッケル及び硫酸コバルトを所定の配合にて溶解し、この溶液に水酸化ナトリウム溶液を混合することによって得られる。

【0026】次に、この共沈水酸化物を乾燥させ、所定の配合にてアルミニウム化合物を添加し、攪拌、混合する。さらに、所定の配合にて水酸化リチウムを添加し、攪拌、混合することにより、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-x}\text{Co}_b\text{Al}_x\text{O}_2$ の前駆体とする。

【0027】ここでアルミニウム化合物としては、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であるものを用いることが好ましい。平均粒径を $10\mu\text{m}$ 以上とすることで、引き続き焼成工程においてアルミニウムを十分に固溶させることができ、反応性を良好なものとすることができる。平均粒径が $10\mu\text{m}$ を上回ると、アルミニウムの固溶が不十分となり、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-x}\text{Co}_b\text{Al}_x\text{O}_2$ とともに不純物を発生してしまう。具体的なアルミニウム化合物としては、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム（アルミナ）、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム等を用いることができる。しかしながら、焼成時に発生する分解ガスを考慮すると、アルミニウム化合物として水酸化アルミニウム又は酸化アルミニウム

を用いることが好ましい。特に、アルミニウム化合物として極めて平均粒径の小さい酸化アルミニウムを用いることで、優れた品質の $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-x}\text{Co}_b\text{Al}_x\text{O}_2$ を合成できる。

【0028】一般式 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x}\text{M}_z\text{O}_2$ で表されるリチウム・ニッケル複合酸化物とリチウムマンガン複合酸化物との混合比は適宜選択されるものであるが、重量比で20:80～80:20の割合で混合されていることが適切である。混合比を上記範囲とすることにより、サイクル特性が良好で高容量な非水電解液二次電池1を実現できる。リチウム・ニッケル複合酸化物とリチウム・マンガン複合酸化物との混合比が上記範囲を超えると、電池容量が低下する虞がある。

【0029】正極集電体としては、アルミニウム箔等の金属箔が用いられる。結着剤としては、通常この種の電池の正極合剤に用いられている公知の結着剤を用いることが可能である。なお、正極合剤には、必要に応じて、導電剤等の公知の添加剤を添加できる。

【0030】負極3は、負極活物質を含有する負極合剤を負極集電体上に塗布して乾燥することにより、負極集電体上に負極活物質層が形成されたものである。

【0031】負極活物質としては、炭素材料等が用いられる。炭素材料としては、リチウムをドープ、脱ドープすることが可能なものであれば良く、例えば、2000℃以下の比較的低い温度で焼成して得られる低結晶性炭素材料や、3000℃近くの高温で処理した人造黒鉛及び天然黒鉛等の高結晶性炭素材料が用いられる。具体的には、熱分解炭素類、コークス類、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、及び活性炭等が使用可能である。

【0032】例えば黒鉛粉末であればd(002)面の面間隔が $0.335 \sim 0.340\text{nm}$ でc軸の面間隔Lcが 20nm 以上を有する球状、扁平状、繊維状のいずれの黒鉛粉末も使用することができる。

【0033】負極容量は、黒鉛粒子の表面電子構造だけでなくその結晶性にも依存する。本実施の形態では、黒鉛材料の結晶性の指標として、粉末X線回折から得られる(002)結晶面の面間隔が 0.3363nm 以下であるように規定する。(002)面の面間隔は、 0.3360nm 以下が更に好ましく、 0.3358nm 以下が最も好ましい。

【0034】本実施の形態では、黒鉛材料の結晶性を(002)面の面間隔を 0.3363nm 以下に規定したので、この結晶性の高い黒鉛材料で形成される負極においては、不可逆容量が大きく減少すると共に高い可逆容量が得られる。

【0035】また、リチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属あるいは半導体も用いられ、リチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属元素あるいは半導体

元素としては、4B族の金属元素あるいは半導体元素が好ましく、特に好ましくはケイ素あるいはスズであり、ケイ素が最も好ましい。これらの合金あるいは化合物も好ましく、具体的には、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Mg_2Sn 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_5Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 VSi_2 、 WSi_2 あるいは ZnSi_2 などが挙げられる。

【0036】負極集電体としては、銅箔等の金属箔が用いられる。負極合剤には、従来公知の結着剤等が含有される。なお、負極合剤には、必要に応じて公知の添加剤等を添加できる。

【0037】セパレータ4としては、例えば微孔性ポリプロピレンフィルム等を使用できる。

【0038】電池缶5及び電池蓋6としては、鉄、アルミニウム等を使用できる。但し、アルミニウム製の電池缶5及び電池蓋6を使用した場合は、リチウムとアルミニウムとの反応を防止する為に、正極リード8を電池缶5と溶接し、負極リード9を端子ピン7と接続する構造とする必要がある。

【0039】非水電解液は、電解質塩を非水溶媒に溶解したものである。

【0040】有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネート等の環状カーボネート、ジメチルカーボネート及びジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート、γ-ブチロラクトン及びγ-バレロラクトン等の環状エステル、酢酸エチル及びプロピオン酸メチル等の鎖状エステル、テトラヒドロフラン及び1,2-ジメトキシエタン等のエーテル等を使用できる。これらの有機溶媒のうち、1種類を単独で用いても良く、2種類以上を混合して用いることも可能である。

【0041】電解質塩としては、有機溶媒に溶解し、イオン伝導性を示すリチウム塩であれば特に限定されることはなく、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等を使用できる。これらの電解質塩のうち、1種類を単独で用いても良く、2種類以上を混合して用いることも可能である。

【0042】以上のように構成される非水電解液二次電池1は、正極活物質としてリチウムの占める割合が多いリチウム・ニッケル複合酸化物、すなわちaが1以上である $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ を含有する従来の非水電解液二次電池と比較して、高容量であり、且つサイクル特性が向上したものとなる。

【0043】なお、上述では電解質として非水電解液を用いてなる非水電解液二次電池1について説明したが、本発明はこれに限定されず、高分子材料に電解質塩を溶解してなる固体電解質、又は電解質塩を非水溶媒に溶解した溶液を高分子マトリックス中に保持させたゲル状電

解質を用いてなる非水電解質電池、いわゆる固体電解質電池にも適用可能である。

【0044】本発明を固体電解質電池に適用するとき、正極及び負極は上述した非水電解液二次電池1の正極2及び負極3と同様の構成とする。

【0045】これら固体電解質やゲル状電解質を構成する高分子材料としては、シリコンゲル、アクリルゲル、アクリロニトリルゲル、ポリフォスファゼン変性ポリマー、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、及びこれらの複合ポリマーや架橋ポリマー、変性ポリマー等が使用できる。さらに、フッ素系ポリマーとして、ポリ(ビニリデンフルオロライド)、ポリ(ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン)、ポリ(ビニリデンフルオロライド-co-テトラフルオロエチレン)、ポリ(ビニリデンフルオロライド-co-トリフルオロエチレン)及びこれらの混合物が使用できる。

【0046】なお、非水電解質として固体電解質またはゲル状電解質を使用する場合、セパレータを必ずしも設けなくともよく、これら固体電解質またはゲル状電解質がセパレータの代わりになる。

【0047】

【実施例】以下、本発明に係る非水電解質電池について、具体的な実験結果に基づいて詳細に説明する。

【0048】(実施例1)

〔リチウム・ニッケル複合酸化物の調製方法〕水酸化ニッケル：0.8mol、水酸化コバルト：0.15mol、アルミ原子比：0.05molに対して、水酸化リチウム：0.95molを混合した。このようにして $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の前駆体の混合物とし、ついで、この混合物を酸素雰囲気中、780℃で5時間焼成することにより、リチウム・ニッケル複合酸化物として、 $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を得た。得られた化合物をX線回折法(Cukα線)で回折ピークを調べた、その結果、JCPDSに登録された LiNiO_2 とほぼ一致する回折ピークを有する化合物であった。次いで、得られたリチウム・ニッケル複合酸化物を粉碎し、平均粒径を10μmとした。平均粒径の測定は同様にレーザ回折法により行った。

【0049】〔リチウム・マンガン複合酸化物の調製方法〕まず、炭酸リチウム(Li_2CO_3)と、二酸化マンガン(MnO_2)と、三酸化クロム(Cr_2O_3)とを所定の割合で混合し、空気中において850℃で5時間焼成してリチウムとマンガンと第1の元素(Ma)としてクロムを含むマンガン含有酸化物 $\text{LiMn}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$ を作製した。この時Crのy値は0.15とした。得られた材料をX線回折法(X線管球Cukα)で調べたところ、JCPDSと比較してスピネル型リチウム・マンガン複合酸化物とほぼ一致する回折ピ

ークを有する化合物であった。次いで、得られたマンガン含有酸化物を粉碎し、平均粒径を $20\mu\text{m}$ とした。平均粒径の測定はレーザ回折法により行った。

【0050】〔正極の作製方法〕正極活物質として、リチウム・マンガン複合酸化物($\text{LiMn}_{1.55}\text{CrO}_{1.5}\text{O}_4$)を37重量部と、上述のようにして調製したリチウム・ニッケル複合酸化物($\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$)を55重量部と、導電剤としてグラファイトを5重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を3重量部とを混合した後、N-メチルピロリドン(NMP)中に分散させてスラリー状の正極合剤を調製した。

【0051】ついで、この正極合剤を、正極集電体となる厚み $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に塗布して乾燥し、圧縮成形した。そして、所定の寸法に裁断することにより、正極を得た。

【0052】〔負極の作製方法〕まず、フィラーとして石炭系コークス100質量部に、バインダとしてのコールタール系ピッチを30質量部を加え、約 100°C で混合したのち、プレス機により圧縮成型し、 1000°C 以下の温度で熱処理することにより炭素成型体を作製した。続いて、この炭素成型体に 200°C 以下で溶融させたコールタール系ピッチを含浸し、 1000°C 以下で熱処理するというピッチ含浸／熱処理工程を数回繰り返したのち、不活性雰囲気中において 2700°C で熱処理し、黒鉛化成型体を作製した。そののち、この黒鉛化成型体を粉碎分級し、粉末状とした。

【0053】得られた黒鉛化粉末について、X線回折法により構造解析を行ったところ、(002)面の面間隔は 0.337nm であり、(002)面のC軸結晶子厚みは 50.0nm であった。また、ピクノメータ法により求めた真密度は $2.23\text{g}/\text{cm}^3$ であり、嵩密度は $0.83\text{g}/\text{cm}^3$ であり、更に、BET(BrunauerEmmett Teller)法により求めた比表面積は $4.4\text{m}^2/\text{g}$ であった。また、レーザ回折法により求めた粒度分布は、平均粒径が $31.2\mu\text{m}$ であり、累積10%粒径が $12.3\mu\text{m}$ であり、累積50%粒径が $29.5\mu\text{m}$ であり、累計90%粒径が $53.7\mu\text{m}$ であった。

【0054】負極活物質として上記のグラファイトを92重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を8重量部とを混合した後、N-メチルピロリドン(NMP)中に分散させてスラリー状の負極合剤を調製した。

【0055】ついで、この負極合剤を、負極集電体となる厚み $15\mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布して乾燥し、圧縮成

形した。そして、所定の寸法に裁断することにより、負極を得た。

【0056】〔非水電解液の調製方法〕エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートを重量比で1:1として混合した溶液に、電解質塩として LiPF_6 を $1\text{mol}/\text{l}$ となるように溶解することにより、非水電解液を調製した。

【0057】〔電池の組立方法〕以上のようにして作製した正極及び負極を、厚み $25\mu\text{m}$ であるセパレータを介して積層し、長手方向に巻き回すことにより楕円状の電池素子を作製した。

【0058】次に、楕円形状の電池素子を、幅 29mm 、厚み 6mm 、高さ 67mm である角型形状の電池缶に挿入し、電池缶の開口部に電池蓋を溶接後、電池蓋に形成されている電解液注入口から非水電解液を注入し、注入口を封止した。以上のようにして、角型形状の非水電解液二次電池を作製した。

【0059】〈実施例2～実施例4、比較例1～比較例3〉リチウム・ニッケル複合酸化物を調製する際に、水酸化リチウムの混合モル比(a)を後掲する表1に示すように変えたこと以外は、実施例1と同様にして正極を作製し、非水電解液二次電池を作製した。

【0060】以上のようにして作製された実施例1～実施例4及び比較例1～比較例3の電池に対して、初回充電を行った。まず定電流を 400mA として、上限 4.20V まで定電流定電圧充電を行い、 1000mA の定電流放電を終止電圧 3.00V まで行い、初期放電容量を測定した。なお、初期電池容量は、セル5個当たりの平均とした。

【0061】次に、各電池に対し、2回目以降の充電を、定電流 1000mA とし、充電電圧を上限 4.20V まで 2.5 時間行った。次に、 1000mA の定電流放電を終止電圧 3.00V まで行った。この充放電サイクルを300回繰り返し、300サイクル目の放電容量を測定した。そして、初期放電容量に対する300サイクル目の放電容量の割合を求め、これを容量維持率(単位:%)とした。そして、300サイクル後の容量維持率から、サイクル特性を評価した。

【0062】以上の測定結果を、リチウム・ニッケル複合酸化物を調製する際の水酸化リチウムの混合モル比(a)及び得られたリチウム・ニッケル複合酸化物の組成と併せて表1に示す。

【0063】

【表1】

	LiOH割合	リチウム・ニッケル複合酸化物	初期放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)
実施例1	0.95	Li _{0.95} Ni _{0.80} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	893	92
実施例2	0.97	Li _{0.97} Ni _{0.80} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	983	90
実施例3	0.99	Li _{0.99} Ni _{0.80} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	970	91
実施例4	0.995	Li _{0.995} Ni _{0.80} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	975	90
比較例1	0.9	Li _{0.9} Ni _{0.80} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	721	91
比較例2	1	Li _{1.00} Ni _{0.80} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	980	73
比較例3	1.02	Li _{1.02} Ni _{0.80} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	979	70

【0064】表1から明らかなように、aが0.95未満であるリチウムニッケル複合酸化物を含有する比較例1は、正極活物質におけるリチウム含有量が少ないため、所望の電池容量を得られず、実用電池として不適当であることがわかる。また、aが1以上であるリチウム・ニッケル複合酸化物を含有する比較例2及び比較例3は、初期電池容量が非常に高いが、サイクル特性が劣化してしまうことがわかる。

【0065】これに対し、aが0.95 ≤ a < 1の範囲であるリチウムニッケル複合酸化物を含有する実施例1～実施例4の電池は、電池容量が大きく、サイクル劣化が小さいことがわかる。その中でも特に、aが0.97 ≤ a ≤ 0.995の範囲であるリチウム・ニッケル複合酸化物を含有する実施例2～実施例4の電池は、サイクル特性に優れるとともに、初期電池容量が900mAhを越えており、実用電池として特に好ましいことがわかる。

【0066】したがって、非水電解液二次電池は、正極活物質としてaが0.95 ≤ a < 1の範囲であるリチウム・ニッケル複合酸化物を含有することにより、サイクル特性に優れ、且つ高容量なものとなることがわかった。

【0067】つぎに、実施例5～実施例10では、リチウム・マンガン含有複合酸化物の第1の元素(Ma)を変化させて電池を作製し、高温保存特性を調べた。また、実施例11～実施例16では、リチウム・ニッケル含有複合酸化物の第2の元素(Mb)を変化させて電池を作製し、高温保存特性、サイクル特性を調べた。

【0068】〈実施例5～実施例10〉リチウム・マンガン含有複合酸化物を調製する際に、第1の元素(Ma)を後掲する表2に示すように変化させてマンガン含有酸化物を作製したこと以外は、実施例1と同様にして正極を作製し、非水電解液二次電池を作製した。

【0069】なお、リチウム・マンガン含有複合酸化物を作製する際には、実施例1の三酸化ニクロムに変えて、実施例5では一酸化コバルトを用い、実施例6では三酸化ニアルミニウム(Al₂O₃)を用い、実施例7では一酸化マグネシウム(MgO)を用い、実施例8では一酸化亜鉛(ZnO)を用い、実施例9では一酸化スズ(SnO)を用い、実施例10では一酸化コバルトおよび三酸化ニクロムを用いた。

【0070】〈実施例11～実施例16〉リチウム・ニッケル含有複合酸化物を調製する際に、第2の元素(M

b)を後掲する表2に示すように変化させてリチウム・ニッケル含有複合酸化物を作製したこと以外は、実施例1と同様にして正極を作製し、非水電解液二次電池を作製した。

【0071】なお、リチウム・ニッケル含有複合酸化物を作製する際には、実施例1の水酸化コバルトと三酸化ニアルミニウムに変えて、実施例11では三酸化二鉄(Fe₂O₃)を用い、実施例12では三酸化ニアルミニウムを用い、実施例13では一酸化マグネシウムを用い、実施例14では一酸化亜鉛を用い、実施例15では一酸化スズを用い、実施例16では一酸化コバルトおよび三酸化ニアルミニウムを用いた。

【0072】以上のようにして作製された実施例5～実施例10、実施例11～実施例16及び上記実施例3の電池について、高温保存特性を調べた。高温保存特性としては、高温保存後の一般放電条件による一般放電容量維持率と高負荷放電条件による高負荷放電エネルギーとをそれぞれ求めた。

【0073】なお、高温保存後の一般放電容量維持率は次のようにして求めた。まず、23℃の恒温槽中において充放電を行い初期放電容量を求めた。その際、充電は1Aの定電流で電池電圧が4.2Vに達するまで行ったのち、4.2Vの定電圧で充電時間の総計が3時間に達するまで行い、放電は0.5Aの定電流で終止電圧(カットオフ電圧)3.0Vまで行った。これを一般充放電条件とした。

【0074】次いで、この一般充放電条件で再び充電したのち、60℃のオープン中で2週間保存した。続いて、23℃の恒温槽中において、一旦終止電圧3.0Vまで放電したのち、一般充放電条件で充放電を10サイクル行い、10サイクル中で最も高かった値を高温保存後の放電容量とし、初期放電容量に対する割合を高温保存後の一般放電容量維持率とした。

【0075】また、高温保存後の高負荷放電エネルギーは、60℃で2週間保存したのち、23℃の恒温槽中において一旦終止電圧3.0Vまで放電したのち、上述の一般充放電条件で充電を行い、1.5Aの定電流で終止電圧3.0Vまで高負荷放電を行った結果から求めた。

【0076】更に、常温における充放電サイクル特性としては、23℃の恒温槽中で上述の一般充放電条件で充放電を200サイクル行い、2サイクル目の放電容量に対する200サイクル目の放電容量の割合(容量維持率)を求めた。

10

20

30

40

50

【0077】実施例5～実施例16、実施例3の電池について的高温保存特性及び常温における充放電サイクル特性の評価結果を、マンガン含有複合酸化物の第1の元素(Ma)の値、リチウム・ニッケル複合酸化物の第2*

*の元素(Mb)の値と併せて表2に示す。

【0078】

【表2】

	第1の元素Ma	第2の元素Mb	高温保存後 容量維持率(%)	保存後放電容量 (Wh)	200サイクル後 容量維持率(%)
実施例3	Cr0.15	Co0.15Al0.05	90	2.88	94
実施例5	Co0.15	Co0.15Al0.05	91	2.85	95
実施例6	Al0.15	Co0.15Al0.05	90	2.83	94
実施例7	Mg0.15	Co0.15Al0.05	92	2.95	93
実施例8	Zn0.15	Co0.15Al0.05	90	3	94
実施例9	Sn0.15	Co0.15Al0.05	91	2.88	93
実施例10	Co0.1Cr0.1	Co0.15Al0.05	91	2.95	93
実施例11	Cr0.15	Fe0.20	90	2.95	92
実施例12	Cr0.15	Al0.20	92	2.87	92
実施例13	Cr0.15	Mg0.20	92	2.87	93
実施例14	Cr0.15	Zn0.20	91	2.97	93
実施例15	Cr0.15	Sn0.20	90	2.98	94
実施例16	Cr0.15	Co0.25Al0.05	91	2.94	94

【0079】表2から明らかなように、実施例5～実施例16では、高温保存後の一般放電容量維持率が90%、高温保存後の高負荷放電エネルギーが2.90Wh以上と、ともに実施例3と同様に高い値が得られた。また、常温における充放電サイクル特性についても良好な結果が得られた。すなわち、第1の元素をクロム以外の他の元素に変えたマンガン含有酸化物を用いても、第2の元素をコバルト以外の他の元素に変えたリチウム・ニッケル複合酸化物を用いても、実施例3と同様に優れた高温保存特性を得られることが分かった。

【0080】つぎに、実施例17～実施例20、比較例4及び比較例5では、リチウム・マンガン含有複合酸化物とリチウム・ニッケル含有複合酸化物との混合比を変えて電池を作製し、高温保存特性、サイクル特性を評価した。

【0081】〈実施例17～実施例22〉リチウム・マンガン含有複合酸化物とリチウム・ニッケル含有複合酸*

※化合物との混合比を表4に示したようにそれぞれ変化させたこと以外は、実施例1と同様にして正極を作製し、非水電解液二次電池を作製した。

【0082】なお、実施例21では、リチウム・マンガン含有複合酸化物の混合比率を少なくした。また、実施例22では、リチウム・ニッケル含有複合酸化物の混合比率を少なくした。

【0083】以上のようにして作製された実施例17～実施例22の電池について、上述した評価方法と同様にして高温保存特性および常温における充放電サイクル特性をそれぞれ調べた。その評価結果を、マンガン含有複合酸化物の第1の元素(Ma)の値、リチウム・ニッケル複合酸化物の第2の元素(Mb)の値と併せて表3に示す。

【0084】

【表3】

	混合比率(質量部)		高温保存後 容量維持率(%)	保存後放電容量 (Wh)	200サイクル後 容量維持率(%)
	LiMn1.85Cr0.15O4	Li0.99Ni0.8Co0.15Al0.05O2			
実施例3	40	60	90	2.88	94
実施例17	20	80	92	2.9	92
実施例18	50	50	90	3	95
実施例19	60	40	89	3.05	93
実施例20	80	20	88	3.1	94
実施例22	10	90	92	2.7	90
実施例23	90	10	84	2.8	90

【0085】表3から明らかなように、リチウム・マンガン含有複合酸化物の混合比が高いほど高温保存後の高負荷放電エネルギーが大きく、リチウム・ニッケル含有複合酸化物の混合比が高いほど高温保存後の一般放電容量維持率が高かった。その中でも特に、実施例3および実施例17～20は、高温保存後の電容量維持率が88%以上、高温保存後の高負荷放電エネルギーが2.90Wh以上と共に優れていることがわかる。

【0086】これに対して、リチウム・マンガン複合酸化物の混合比率が低い実施例21は、高温保存後の高負荷放電エネルギーが小さく、リチウム・ニッケル複合酸化物の混合比率が低い実施例22は、高温保存後の容量維持率が低かった。

【0087】すなわち、リチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル複合酸化物との混合比を、質量比でリチウム・マンガン複合酸化物20～80に対してリチウム・ニッケル複合酸化物80～20とすれば、特に優れた高温保存特性を得られることがわかった。なお、常温における充放電サイクル特性についてはいずれも良好な結果が得られた。

【0088】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明に係る正極活物質は、サイクル特性に優れ、且つ高容量である非水電解質電池を実現する。また、本発明に係る非水電解質電池は、リチウムの占める割合が多いリチウム・ニッケル複合酸化物を含有する従来の非水電解電池

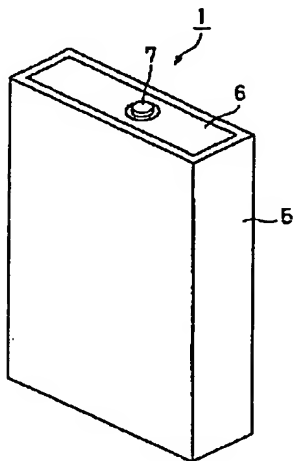
と比較して、サイクル特性に優れ、且つ高容量なものとなる。

【図面の簡単な説明】

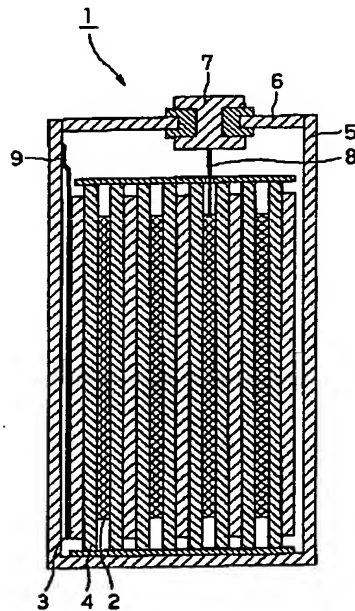
【図1】角型形状の非水電解液二次電池の一構成例を示す模式図である。

【図2】図1に示す非水電解液二次電池の断面図であ

【図1】



【図2】



る。

【符号の説明】

1 非水電解液二次電池、2 正極、3 負極、4 セパレータ、5 電池缶、6 電池蓋、7 端子ピン、8 正極リード、9 負極リード

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G048 AA04 AA05 AB06 AC06 AD04
AE05

5H029 AJ03 AJ05 AK03 AK18 AL06
AL07 AL08 AL12 AM03 AM04
AM05 AM07 AM16 BJ02 CJ08
DJ16 DJ17 HJ01 HJ02

5H050 AA07 AA08 BA17 CA08 CA09
CA29 CB07 CB08 CB09 CB12
FA17 FA19 GA10 HA01 HA02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.